

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014232

International filing date: 14 December 2004 (14.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP  
Number: 03029577.8  
Filing date: 22 December 2003 (22.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°

03029577.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk





Anmeldung Nr:  
Application no.: 03029577.8  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 22.12.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Scheuten Glasgroep  
Groethoefstraat 21  
5916 PA Venlo  
PAYS-BAS

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Verfahren zur Behandlung von Pulverkörner

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

B22F/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI



AC SCG 5306 PT-EP

1

22.12.2003

### Verfahren zur Behandlung von Pulverkörnern

Beschreibung:

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Pulverkörnern.

Das Verfahren eignet sich insbesondere zur Behandlung von Pulverkörnern, die aus einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Verbindung bestehen.

15

Diese Pulver eignen sich zur Herstellung von Monokornmembranen, die in Solarzellen eingesetzt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu schaffen, mit dem die Eigenschaften eines  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Pulvers im Hinblick auf einen Einsatz dieses Pulvers in einer Solarzelle verbessert werden können.

20

~~Ferner ist Aufgabe der Erfindung eine Monokornmembran-~~  
Solarzelle bereitzustellen, die einen möglichst hohen Wirkungsgrad aufweist.

25

Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Behandlung von aus einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörnern gelöst, bei denen die Pulverkörner und Schwefel in ein Gefäß hineingegeben werden und der aus den Pulverkörnern und dem

30

Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt und nach dem Erhitzen auf einer konstanten Temperatur gehalten wird.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens führt zu der

AC SCG 5306 PT-EP

2

überraschenden Wirkung, dass Solarzellen, bei denen das  
anhand des Verfahrens behandelte Pulver eingesetzt wird,  
einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweisen, als Solar-  
zellen, in denen ein Pulver eingesetzt wird, das nicht anhand  
5 des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt wurde.

Eine mögliche Erklärung für die deutliche Verbesserung der  
photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner könnte wie  
folgt lauten:

10

Es besteht die Möglichkeit, dass in den aus der  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -  
Verbindung bestehenden Körnern Bereiche mit einem unter-  
stöchiometrischen Se-Gehalt existieren. In diesen Bereichen  
kann es zu einer Abscheidung einer aus Cu, Ga oder In beste-  
15 henden Fremdphase von einer Phase aus stöchiometrischem  
 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  kommen, wobei die Fremdphasen sich bevorzugt an  
der Oberfläche der Pulverkörner anlagern.

Aufgrund des metallischen Charakters der Fremdphase kann es  
20 dann beispielsweise zu einem Kurzschluss im pn-Kontakt der  
Solarzelle kommen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Schwefelung  
durchgeführt, bei der vermutlich die auf der Oberfläche der  
25 Pulverkörner vorhandenen Fremdphasen in  $\text{Cu(In,Ga)S}_2$  umgesetzt  
werden, eine Verbindung, die ebenfalls in Solarzellen Verwen-  
dung findet.

Diese Erklärung wird durch die Tatsache gestützt, dass bei  
30 Solarzellen, in denen anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens  
behandelte Pulver eingesetzt wurden, eine deutlich erhöhte  
Leerlaufspannung gemessen wurde.

AC SCG 5306 PT-EP

3

In einer bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens werden die Pulverkörner in eine Zwei-Zonen-Ampulle gefüllt, wobei die Pulverkörner in eine der Zonen und der Schwefel in die andere Zone hineingegeben werden.

5

Die Pulverkörner werden dann vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 400°C und 600°C erhitzt.

Der Schwefel wird vorzugsweise auf eine Temperatur von etwa 100°C erhitzt.

10

Pulverkörner und Schwefel werden über einen Zeitraum zwischen einer Stunde und 50 Stunden auf der jeweiligen Temperatur gehalten.

15

In einer ebenfalls bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens wird ein aus Pulverkörnern und Schwefel bestehendes Gemisch in eine Ampulle gefüllt.

Das Gemisch wird dann auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C erhitzt und über einen Zeitraum zwischen 5 Minuten und 4 Stunden auf der Temperatur gehalten. Ein besonders vorteilhafter Temperaturbereich liegt dabei zwischen 380°C und 410°C.

25

Im Rahmen der Erfindung wird ebenfalls eine vorteilhafte Monokornmembran-Solarzelle geschaffen, die sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad im Vergleich zu anderen Monokornmembran-Solarzellen auszeichnet.

30

Die Solarzelle beinhaltet einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt und zeichnet sich dadurch aus, dass die



AC SCG 5306 PT-EP

4

Monokornmembran die erfindungsgemäß behandelten-Pulverkörner  
enthält.

- 5 Diese Solarzelle weist aufgrund der vorteilhaften  
Eigenschaften der erfindungsgemäß behandelten Körner einen  
hohen Wirkungsgrad auf.

Die bevorzugten Durchführungsformen des erfindungsgemäßen  
Verfahrens werden nun detailliert erläutert:

10

- In einer Durchführungsform des Verfahrens werden die aus  
einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörner und  
der Schwefel in eine sogenannte Zwei-Zonen-Ampulle gefüllt,  
wobei die Pulverkörner in die eine Zone und der Schwefel in  
15 die andere Zone der Zwei-Zonen-Ampulle eingegeben werden.

- Eine Zwei-Zonen-Ampulle besteht aus einem beidseitig ge-  
schlossenen oder verschließbaren Röhrchen, das mittig eine  
Verjüngung aufweist. Die Form der Ampulle gleicht damit der  
20 einer Eieruhr. Die Zwei-Zonen-Ampulle wird bei dem Verfahren  
waagerecht liegend eingesetzt und sollte aus einem Material  
bestehen, das nicht mit den eingefüllten Stoffen reagiert.  
Sie besteht daher etwa aus Quarzglas.

- 25 Eine typische Füllmenge besteht aus 10 g Pulverkörnern und 2  
g Schwefel.

- Die Zwei-Zonen-Ampulle wird evakuiert, und der in der einen  
Zone befindliche Schwefel wird auf eine Temperatur um etwa  
30  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Infolgedessen entsteht gasförmiges  $\text{S}_2$ , das  
sich in der gesamten Ampulle ausbreitet.

AC SCG 5306 PT-EP

5

~~Die in der anderen Zone der Zwei-Zonen-Ampulle befindlichen Pulverkörner werden auf eine Temperatur zwischen 400°C und 600°C erhitzt.~~

- 5 Der Schwefeldampfdruck in der die Pulverkörner enthaltenen Zone der Ampulle lässt sich durch eine Veränderung der in dieser Zone herrschenden Temperatur variieren. Er sollte zwischen 0,13 Pa und 133 Pa liegen.
- 10 Pulverkörner und Schwefel werden nun über einen Zeitraum zwischen einer Stunde und 50 Stunden auf der jeweiligen Temperatur gehalten. In diesem Zeitraum werden, wie eingangs erläutert, vermutlich die evtl. auf der Oberfläche der Pulverkörner vorhandenen aus Cu, In und Ga bestehenden Fremd-
- 15 phasen in eine  $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ -Verbindung umgesetzt.

Nach Ablauf der Zeit wird die Ampulle abgekühlt, und die geschwefelten Pulverkörner können entnommen werden.

- 20 Besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner konnten durch eine Behandlung erzielt werden, bei der die Pulverkörner auf 530°C und der Schwefel auf 107°C erhitzt wurden. Bei diesen Temperaturen ergab sich in der die Pulverkörner
- 25 enthaltenden Zone der Zwei-Zonen-Ampulle ein Schwefeldampfdruck von 1,33 Pa. Die Behandlungszeit betrug 18 Stunden.

- In einer anderen Durchführungsform des Verfahrens wird ein aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehendes Gemisch in
- 30 eine Ampulle gefüllt, die beispielsweise wiederum aus Quarzglas besteht. Ein typisches Gemisch besteht aus 50 Vol-% Pulver und 50 Vol-% Schwefel.

AC SCG 5306 PT-EP

6

Die Ampulle wird evakuiert, und das Gemisch wird auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C und vorzugsweise auf eine Temperatur zwischen 380°C und 410°C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist der Schwefel flüssig und umgibt die Pulverkörner, die bei dieser Temperatur in der festen Phase vorliegen, gleichmäßig. Die Pulverkörner werden also gewissermaßen in dem flüssigen Schwefel "gekocht".

Bei dieser Durchführungsform beträgt der Zeitraum, in dem das Gemisch auf der nach dem Erhitzen erreichten Temperatur gehalten wird, zwischen 5 Minuten und 4 Stunden.

In diesem Zeitraum geschieht vermutlich wiederum die Umsetzung der evtl. auf der Oberfläche der Körner vorhandenen aus Cu, In und Ga bestehenden Fremdphasen in eine Cu(In,Ga)S<sub>2</sub>-Verbindung.

Besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf die photovoltaischen Eigenschaften der Körner konnten dabei durch eine 5-minütige Behandlung bei 410°C und eine anschließende 30-minütige Behandlung bei 380°C erzielt werden.

Anhand der Zeichnungen sollen nun einige Analysen präsentiert werden, welche für Solarzellen vorgenommen wurden, in denen aus einer CuInSe<sub>2</sub>-Verbindung bestehende Pulver, welche anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt wurde, eingesetzt wurden.

Von den Figuren zeigen

Fig. 1a ... eine Aufnahme eines ersten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad,

AC SCG 5306 PT-BP

7

Fig. 1b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung  
des ersten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

Fig. 2a ... eine Aufnahme eines zweiten Pulverkorns mit  
5 eingezeichnetem Analysepfad,

Fig. 2b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung  
des zweiten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

10 Fig. 3a ... eine Aufnahme eines dritten Pulverkorns mit  
eingezeichnetem Analysepfad,

Fig. 3b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung  
eines dritten Pulverkorns mit eingezeichnetem Analysepfad  
15 darstellt,

Fig. 4a ... eine Aufnahme eines vierten Pulverkorns mit  
eingezeichnetem Analysepfad,

20 Fig. 4b ... eine Grafik, welche die chemische Zusammensetzung  
des vierten Pulverkorns entlang des Analysepfades darstellt,

Fig. 5a ... eine Aufnahme eines fünften Pulverkorns,

25 Fig. 5b ... eine Analyse des Se-Gehaltes des fünften  
Pulverkorns,

Fig. 5c ... eine Analyse des S- Gehaltes des fünften  
Pulverkorns,

30 Fig. 6 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 7 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

35 Fig. 8 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 9 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

AC SCG 5306 PT-EP

8

Fig. 10 ... eine Aufnahme eines weiteren Pulverkorns,

Fig. 11 ... eine Grafik, welche den Wert einiger Kenngrößen  
5 einer Solarzelle in Abhängigkeit von der  
Behandlungstemperatur zeigt und.

Fig. 12 ... eine Grafik, welche den Wert einiger Kenngrößen  
10 einer Solarzelle in Abhängigkeit der Behandlungsdauer zeigt.

Die Analyse wurde mit Pulverkörnern durchgeführt, welche vor  
der Behandlung aus einer  $\text{CuInSe}_2$ - Verbindung bestanden und  
somit kein Ga enthielten.

15 Fig. 1a zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines solchen  
Pulverkorns, das während 15 Minuten bei  $410^\circ\text{C}$  („ $410^\circ\text{C}$ , 15'“) und  
nachfolgend während 30 Minuten bei  $380^\circ\text{C}$  („ $380^\circ\text{C}$ , 30'“) in  
flüssigem  $\text{S}_2$  „gekocht“ wurde. In die Figur ist ebenfalls ein  
Analysepfad („analysis track“) eingezeichnet.

20 Entlang dieses Analysepfades wurde die chemische Zusammen-  
setzung untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind  
in der Figur 1b anhand einer Grafik gezeigt. Die waagerechte  
Achse gibt dabei die Entfernung von der Kante des Pulverkorns  
25 an, bei der eine Analyse vorgenommen wird und die vertikale  
Achse gibt den prozentualen Anteil am Gewicht (wt. %) an, mit  
dem ein Element an der entsprechenden Stelle des Pulverkorns  
vorhanden ist.

30 In der Figur 1b ist erkennbar, dass die chemische Zusammen-  
setzung des Pulverkorns bis zu einem Abstand von etwa  $55\ \mu\text{m}$   
von der Kante des Pulverkorns in etwa der Zusammensetzung von  
stöchiometrischem  $\text{CuInSe}_2$  entspricht. Diese weist ca. 18.8

AC SCG 5306 PT-EP

9

wt.% Cu, ca. 34.2 wt.% In und ca. 47 wt.% Se auf. Schwefel ist kaum vorhanden.

- Es ist in Figur 1b ferner erkennbar, dass ab einem Abstand von ca. 55  $\mu\text{m}$  von der Kante des Pulverkorns bis zu einem Abstand von etwa 70  $\mu\text{m}$  insbesondere der Se-Gehalt stark abnimmt und wieder ansteigt und der S- Gehalt ansteigt und wieder abnimmt.
- 10 Dieser Umstand nährt die bereits formulierte Vermutung, dass an dieser Stelle auf dem Analysepfad, die in der Aufnahme von Figur 1a dunkel erscheint, eine  $\text{CuInSe}_2$ - Verbindung mit einem unterstöchiometrischen Anteil an Se vorliegt, und dass hier während der Behandlung des Pulverkorns entsprechend dem
- 15 erfindungsgemäßen Verfahren der im Sinne der Stöchiometrie überschüssige Anteil an Cu und In mit dem Schwefel in  $\text{CuInS}_2$  umgesetzt wurde. An den im Analysepfad vorangehenden Stellen hat eine derartige Umsetzung offenbar nicht stattgefunden.

- 20 Es kann geschlossen werden, dass an den Stellen, an denen vor der Behandlung der Körner ein unterstöchiometrischer Anteil an Se vorgelegen hat, nach der Behandlung entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl  $\text{CuInSe}_2$  in nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung als auch  $\text{CuInS}_2$  vorliegt.

25

- Den Figuren 2a bis 4b sind ähnliche Ergebnisse für andere Pulverkörner zu entnehmen. Den Figuren ist jeweils zu entnehmen bei welcher Temperatur und während welchen Zeitraums die Pulverkörner behandelt wurden. Es ist ebenfalls
- 30 aufgeführt, ob die Pulverkörner in flüssigem Schwefel „gekocht“ wurden („liquid S2“) oder ob die Körner in der Zwei-Zonen- Ampulle mit gasförmigem Schwefel („S2 vapour“) behandelt wurden.

AC SCG 5306 PT-EP

10

Die Figur 5b zeigt das Resultat eines mit dem Verfahren der Rückstreuelektronenaufnahme analysierten Se-Gehalts des in der ebenfalls elektronenmikroskopischen Aufnahme in der Figur 5a gezeigten Pulverkorns. Die hellen Bereiche in der Figur 5b mit einer hohen Dichte von weißen Punkten entsprechen dabei den Bereichen mit einem hohen Se-Gehalt, die dunklen Bereiche entsprechen Stellen mit einem niedrigen Se-Gehalt.

10 Die Figur 5c zeigt das Resultat einer auf den S- Gehalt sensitiven Rückstreuelektronenaufnahme des in der Aufnahme in der Figur 5a gezeigten Pulverkorns. Die hellen Bereiche in der Figur 5c entsprechen dabei Bereichen mit einem hohen S-Gehalt, die dunklen Bereiche entsprechen Stellen mit einem  
15 niedrigen S-Gehalt.

Ein Vergleich der Figuren 5b und 5c zeigt, dass Bereiche mit einem niedrigen Se-Gehalt den Bereichen mit einem hohen S-Gehalt entsprechen.

20

Dieser Umstand stützt ebenfalls die Hypothese, die zur Erklärung der Ergebnisse in den Figuren 1a bis 4b herangezogen wurde.

25 Die Figuren 6 bis 10 zeigen weitere lichtmikroskopische Aufnahmen von polierten Pulverkörnern.

In den Figuren 11 und 12 sind die Kenngrößen von Solarzellen in denen die erfindungsgemäß behandelten Körner verwendet  
30 wurden in Abhängigkeit verschiedener Parameter der Behandlung angegeben.

AC SCG 5306 PT-EP

11

Die Solarzellen bestehen vorzugsweise aus einem Rückkontakt, einer Monokornmembran, mindestens einer Halbleiterschicht und einem Frontkontakt.

- 5 Zur Herstellung der Solarzellen werden die Körner dabei zunächst in eine vorzugsweise als Polymermembran ausgebildete Monokornmembran eingebettet, die auf den Rückkontakt der Solarzelle aufgebracht wurde.
- 10 Der Rückkontakt besteht dabei aus einem auf ein Glassubstrat aufgetragenen elektrisch leitfähigen Klebstoff.

- Auf die aus den in die Polymermembran eingebetteten Körnern bestehende Monokornmembran wird mindestes eine weitere
- 15 Halbleiterschicht aufgebracht. Es handelt sich dabei vorzugsweise um eine CdS- Bufferschicht und eine aus intrinsischem ZnO bestehende Schicht.

- Auf diese wird schließlich und eine Schicht aus einer
- 20 elektrisch leitfähigem ZnO:Al-Legierung aufgebracht. Die letztgenannte Schicht dient dabei als Frontkontakt der Solarzelle.

- Figur 11 zeigt die Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , den Füllfaktor FF
- 25 und den Kurzschlussstrom I einer die erfindungsgemäß behandelten Körner enthaltenden Solarzelle in Abhängigkeit der Behandlungstemperatur (Treatment temperature). Der Index  $P_s$  deutet dabei an, dass die Körner einer erfindungsgemäßen Schwefelung unterzogen wurden.

- 30 Die in Figur 11 gezeigten Ergebnisse beziehen sich dabei auf eine in einer Zwei- Zonen- Ampulle bei einer bestimmten, festen Temperatur des Schwefels durchgeführte Schwefelung.



AC SCC 5306 PT-EP

12

Die in die Solarzelle eingestrahlte Leistung wurde während der Messreihe ebenfalls auf einen bestimmten, festen Wert eingestellt. Ausgefüllte Rechtecke, Kreise und nicht-  
5 ausgefüllte Rechtecke bezeichnen dabei, wie auch in der Figur 12, tatsächliche Messpunkte.

Die gezeigten Messergebnisse und insbesondere die Kurve, welche die Abhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$  angibt,  
10 bestätigen dabei die vorangehend aufgestellte Behauptung, dass besonders gute Ergebnisse im Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen Eigenschaften der Pulverkörner durch eine Behandlung erzielt werden konnten, bei der die Pulverkörner auf eine Temperatur von  $530^{\circ}\text{C}$   
15 erhitzt wurden.

Figur 12 zeigt die Abhängigkeit der Kenngrößen von den anderen Parametern der Behandlung. Die Ergebnisse beziehen sich dabei ebenfalls auch die Behandlung in der Zwei- Zonen-  
20 Ampulle und wurden für Pulverkörner aufgenommen, die für die Behandlung auf eine Temperatur von  $530^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde.

Neben der erfindungsgemäßen Schwefelung wurden auch andere Methoden zur Behandlung der Pulverkörner getestet. Die  
25 Ergebnisse für diese alternativen Methoden sind auf der linken Seite der Figur 12 gezeigt.

Die Körner wurden dabei der erfindungsgemäßen Behandlung mit Schwefel unterzogen ( $P_S$ ), sowie einer analogen Behandlung in  
30 der Schwefel durch Selen ersetzt wurde ( $P_{Se}$ ). Zudem wurde die Behandlung mit Selen auch für Pulverkörner durchgeführt, die nicht aus einer reinen  $\text{CuInSe}_2$ - Verbindung bestanden, sondern eine Beimischung von Ga enthielten ( $\text{Ga} + P_{Se}$ ). Entsprechend der

AC SCG 5306 PT-EP

13

Interpretation der Erfolge der erfindungsgemäßen Schwefelung erwartet man bei den beiden letztgenannten Behandlungsverfahren eine Umsetzung der Fremdphasen in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

5

Die in Figur 12 dargestellte Abhängigkeit der Leerlaufspannung  $V_{oc}$ , des Füllfaktors FF und des Kurzschlussstroms I von der Behandlungsmethode zeigt, dass die erfindungsgemäße Behandlung die besten Eigenschaften für die Körner erbringt.

10

Die Umsetzung der Fremdphasen in  $\text{Cu(In,Ga)S}_2$  scheint demnach wesentlich besser zu funktionieren als die Umsetzung der Fremdphasen in  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ .

15

Die rechte Seite des Diagramms in Figur 12 zeigt die Abhängigkeit der Kenngrößen für eine Schwefelung (Annealing in S) von der Dauer der Behandlung und dem in der die Pulverkörner enthaltenden Zone der Zwei-Zonen-Ampulle eingestellten Schwefeldampfdruck. Die Temperatur in der die Körner enthaltenden Zone betrug dabei  $530^\circ\text{C}$  und der Schwefeldampfdruck wurde ausschließlich durch eine Veränderung der in der den Schwefel enthaltenden Zone herrschenden Temperatur variiert.

20

25

Wie auch für die Messung deren Ergebnisse im linken Teil der Figur 12 veranschaulicht sind, wurde die in die Solarzelle eingestrahlte Leistung für die Messungen auf einem konstanten Wert gehalten.

30

Die Messpunkte beziehen sich dabei auf Messungen an Solarzellen in den Pulverkörner verwendet wurde die einer Behandlung 1 Stunde (1h), 5 Minuten (5'), 2 Stunden (2h) und

AC SCG 5306 PT-EP

14

18 Stunden (18h) mit einem Schwefeldampfdruck von 13.33 Pa  
(0,1 t), 666,5 Pa (5 t) und 1,33 Pa (0,01 t) unterzogen  
wurden.

- 5 Die Ergebnisse und insbesondere die Kurve für die  
Leerlaufspannung  $V_{oc}$  bestätigen dabei die vorangehend  
aufgestellte Behauptung, dass besonders gute Ergebnisse im  
Hinblick auf eine Verbesserung der photovoltaischen  
Eigenschaften der Pulverkörner durch eine Behandlung erzielt  
10 werden konnten, bei der der Schwefeldampfdruck 1,33 Pa und  
die Behandlungszeit 18 h betrugen.

Bislang wurde in der Beschreibung ausschließlich auf die  
Behandlung der Pulverkörner eingegangen. Im Folgenden soll  
15 daher ein besonders bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der  
aus einer  $Cu(In,Ga)Se_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörner  
angegeben werden:

Zunächst werden bei diesem bevorzugten Verfahren Cu und In  
20 und/oder Cu und Ga legiert, wobei die eingesetzten Molmengen  
an Cu einerseits und In und Ga andererseits so bemessen  
werden, dass Cu-arme CuIn und CuGa-Legierungen entstehen. Es  
hat sich dabei als besonders vorteilhaft für die Herstellung  
von in Solarzellen eingesetzten Pulverkörnern ergeben, dass  
25 das  $Cu/(In+Ga)$ -Verhältnis, also das Verhältnis der  
eingesetzten Molmenge an Cu zu der Summe der eingesetzten  
Molmenge an In und der eingesetzten Molmenge an Ga, zwischen  
1 und 1:1,2 liegt.

30 Das Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Ga zu der  
eingesetzten Molmenge an In liegt vorzugsweise zwischen 0 und  
0,43. Ein Verhältnis von 0,43 entspricht dabei etwa einem Ga-  
Anteil von 30% bezogen auf die Molmenge an In und Ga. Es

AC SCG 5306 PT-BF

15

werden mit dem Verfahren also vorzugsweise solche  
Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- Verbindungen hergestellt, die in ihrem  
Molverhältnis zwischen Ga und In zwischen diesem  
Molverhältnis der Verbindungen CuInSe<sub>2</sub> und CuGa<sub>0,3</sub>In<sub>0,7</sub>Se<sub>2</sub>  
5 liegen.

Die Legierungen werden dann zu einem Pulver zermahlen, wobei  
sich herausgestellt hat, dass die Korngrößen der herzu-  
stellenden Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Pulverkörner von den Korngrößen des  
10 aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung hergestellten Pulvers  
abhängen. Es werden also gezielt Pulver mit einer bestimmten  
Größe der enthaltenen Körner gemahlen.

Das aus den Legierungen CuIn und CuGa bestehende Pulver wird  
15 nun in eine Ampulle gefüllt, die aus einem Material besteht,  
das mit keinem der hineinzugebenden Stoffe reagiert. Es  
besteht somit beispielsweise aus Quarzglas.

Zu dem Pulver wird Se in einer Menge hinzugegeben, die dem  
20 stöchiometrischen Anteil dieses Elementes an der herzu-  
stellenden Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Verbindung entspricht.

Ferner wird entweder KI oder NaI als Flussmittel hinzuge-  
geben, wobei der Anteil des Flussmittels an der später ent-  
25 stehenden Schmelze typischerweise etwa 40 Vol.-% beträgt. Im  
Allgemeinen kann der Anteil des Flussmittels an der Schmelze  
jedoch zwischen 10 und 90 Vol.-% liegen.

Die Ampulle wird nun evakuiert und mit dem angegebenen Inhalt  
30 auf eine Temperatur zwischen 650°C und 810°C erwärmt. Während  
des Erwärmens bildet sich Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>.

AC SCG 5306 PT-EP

16

Ist eine Temperatur innerhalb des genannten Temperaturbereichs erreicht, kommt es zur Rekristallisation von  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  und gleichzeitig zu Kornwachstum.

- 5 Das Flussmittel ist bei dieser Temperatur geschmolzen, so dass der Raum zwischen den Körnern mit einer flüssigen Phase gefüllt ist, die als Transportmedium dient.

- Die Schmelze wird während einer gewissen Haltezeit konstant  
10 auf der vorher eingestellten Temperatur gehalten. Je nach gewünschter Korngröße kann eine Haltezeit zwischen 5 Minuten und 100 Stunden erforderlich sein. Typischerweise beträgt sie etwa 30 Stunden.

- 15 Das Kornwachstum wird durch ein Abkühlen der Schmelze unterbrochen. Es ist dabei sehr vorteilhaft, die Schmelze sehr schnell, beispielsweise innerhalb weniger Sekunden, abzuschrecken.

- 20 Dieses so genannte "Quenchen" scheint notwendig zu sein, damit evtl. entstandene binäre  $\text{CuSe}$ -Phasen im Flussmittel verbleiben.

- Bei einem langsamen Abkühlen besteht vermutlich die Gefahr,  
25 dass sich die metallischen  $\text{CuSe}$ -Phasen auf den  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Kristallen ablagern und die Eigenschaften des hergestellten Pulvers im Hinblick auf einen Einsatz in Solarzellen erheblich beeinträchtigen.

- 30 In einem letzten Schritt des Verfahrens wird das Flussmittel durch ein Auslösen mit Wasser entfernt. Die einkristallinen Pulverkörner können der Ampulle dann entnommen werden.

AC SCG 5306 PT-EP

17

Der geeignete zeitliche Temperaturverlauf beim Erwärmen und Abkühlen sowie die Haltezeit und die während der Haltezeit einzuhaltende Temperatur werden in Vorversuchen ermittelt.

- 5 Mit Hilfe des dargestellten Verfahrens lassen sich Pulver mit einem mittleren Durchmesser der einzelnen Körner von  $0,1 \mu\text{m}$  bis  $0,1 \text{ mm}$  herstellen. Die Korngrößenverteilung innerhalb des Pulvers entspricht dabei einer Gauß-Verteilung der Form  $D = A \cdot t^{1/n} \cdot \exp(-E/kT)$ , wobei  $D$  der Korndurchmesser,  $t$  die Haltezeit und  $T$  die Temperatur der Schmelze ist;  $k$  bezeichnet wie üblich die Boltzmann-Konstante. Die Parameter  $A$ ,  $n$  und  $E$  hängen von den eingesetzten Ausgangsstoffen, dem Flussmittel und den speziellen und hier nicht näher beschriebenen Wachstumsprozessen ab. Wird KI als Flussmittel eingesetzt, so ist etwa  $E = 0,25 \text{ eV}$ . Der Wert für  $n$  liegt in diesem Falle zwischen 3 und 4.

- Die mittlere Korngröße und die genaue Gestalt der Korngrößenverteilung hängen von der Haltezeit, der Temperatur der Schmelze und der Korngröße des eingesetzten aus den CuIn- und CuGa-Legierungen bestehenden Pulvers ab. Darüber hinaus werden mittlere Korngröße und Korngrößenverteilung von der Wahl des Flussmittels beeinflusst.

- 25 Die mit dem Verfahren herstellbaren Körner sind p-leitend und weisen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit auf. Die elektrischen Widerstände der hergestellten  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Pulverkörner lagen je nach Wahl des Cu/Ga-Verhältnisses, das Cu/(In+Ga)-Verhältnisses und der Temperatur der Schmelze in einem Bereich von  $100 \Omega$  bis  $10 \text{ k}\Omega$ . Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von  $10 \text{ k}\Omega\text{cm}$  bis  $2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ .

AC SCG 5306 PT-EP

18

Mit Hilfe des Verfahrens konnten einkristalline Pulver  
produziert werden, deren Körner eine sehr gleichmäßige  
Zusammensetzung aufwiesen.

- 5 Die Pulver eignen sich besonders zur Herstellung von  
Monokornmembranen, die in Solarzellen Verwendung finden,  
wobei mit den anhand des Verfahrens hergestellten und gemäß  
dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Pulvern  
Solarzellen mit einem sehr hohen Wirkungsgrad produziert  
10 werden konnten.

- Das dargestellte Herstellungsverfahren scheint dabei den  
besonderen Vorteil aufzuweisen, dass sich aufgrund der Zugabe  
einer bezüglich der herzustellenden Verbindung  
15 unterstöchiometrischen Menge an Cu hauptsächlich Cu-arme  
Pulverkörner ausbilden. Damit wird das Problem vermieden,  
dass es in den Körnern zu einer Phasensegregation in  
stöchiometrisches  $\text{CuInSe}_2$  und eine metallische CuSe-  
Binärphase kommt. Diese Fremdphase sammelt sich nämlich  
20 bevorzugt an der Oberfläche der Körner und kann Kurzschlüsse  
in der Solarzelle herbeiführen.

- Ferner hat das beschriebene Herstellungsverfahren offenbar  
den Vorteil, dass die bei der Herstellung der Körner  
25 entstehende CuSe-Phase in dem Flussmittel verbleibt und sich  
nicht an den Körnern anlagert.

- Vor allem im Hinblick auf mögliche Einsatzzwecke des mit dem  
Verfahren hergestellten Pulvers wird zudem darauf  
30 hingewiesen, dass es prinzipiell auch möglich ist, S  
zusätzlich zum Se zu dem aus den CuIn und/oder CuGa bestehen-  
den Pulver hinzuzugeben und mit dem Flussmittel aufzuschmel-  
zen. Ebenso kann Se vollständig durch S ersetzt werden.

AC SCG 5306 PT-EP

19

Das Verfahren ermöglicht damit die Herstellung einer großen  
Bandbreite von  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_y\text{Se}_z$ -Verbindungen. Diese  
Halbleiterverbindungen decken einen Bereich von  
5 Bandlückenenergien zwischen 1,04 eV und 2,5 eV ab.

Somit lassen sich mit den beschriebenen Herstellungsverfahren  
bereits Pulverkörner herstellen, die sehr gute  
photovoltaische Eigenschaften aufweisen, die durch die  
10 erfindungsgemäße Schwefelbehandlung noch weiter verbessert  
werden können. Die Pulverkörner eignen sich insbesondere für  
den Einsatz in einer Solarzelle.





AC SCG 5306 PT-EP

20

## Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zur Behandlung von aus einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -  
Verbindung bestehenden Pulverkörnern,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Pulverkörner und eine Menge Schwefel in ein  
Gefäß hineingegeben werden und der aus den Körnern und  
10 dem Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt wird  
und über einen Zeitraum auf einer konstanten Temperatur  
gehalten wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Körner und Schwefel in eine Zwei-Zonen-Ampulle  
gefüllt werden, wobei die Körner in eine der Zonen und  
die Menge Schwefel in die andere Zone hineingegeben  
werden.
- 20 3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Körner auf eine Temperatur zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  
 $600^\circ\text{C}$  erhitzt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen  
Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Schwefel auf eine Temperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$   
30 erhitzt wird.

AC SCG 5306 PT-EP

21

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Körner und der Schwefel über einen Zeitraum

5 zwischen einer Stunde und 50 Stunden jeweils auf einer konstanten Temperatur gehalten werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

10 dass ein aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehendes Gemisch in eine Ampulle gefüllt wird.

7. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 5,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

15 dass das aus den Pulverkörnern und dem Schwefel bestehende Gemisch auf eine Temperatur zwischen 300°C und 600°C erhitzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1, 6

20 und 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass das Gemisch aus Pulverkörnern und Schwefel über

einen Zeitraum zwischen 5 Minuten und 4 Stunden auf einer Temperatur gehalten wird.

25

9. Monokornmembran-Solarzelle, beinhaltend einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

30

dass die Monokornmembran mit einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 behandelte Pulverkörner enthält.

AC SCG 5306 PT-EP

22

## Zusammenfassung:

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von aus einer  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Verbindung bestehenden Pulverkörnern, bei
- 5 dem die Pulverkörner und eine Menge Schwefel in ein Gefäß hineingegeben werden und der aus den Körnern und dem Schwefel bestehende Inhalt des Gefäßes erhitzt und über einen Zeitraum auf einer konstanten Temperatur gehalten wird.
- 10 Die Erfindung betrifft ferner eine Monokornmembran-Solarzelle, beinhaltend einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestes eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt, die sich dadurch auszeichnet, dass die Monokornmembran mit dem erfindungsgemäßen Verfahren
- 15 behandelte Pulverkörner enthält.



AC SCG 5306 PT-EP

23

22.12.2003

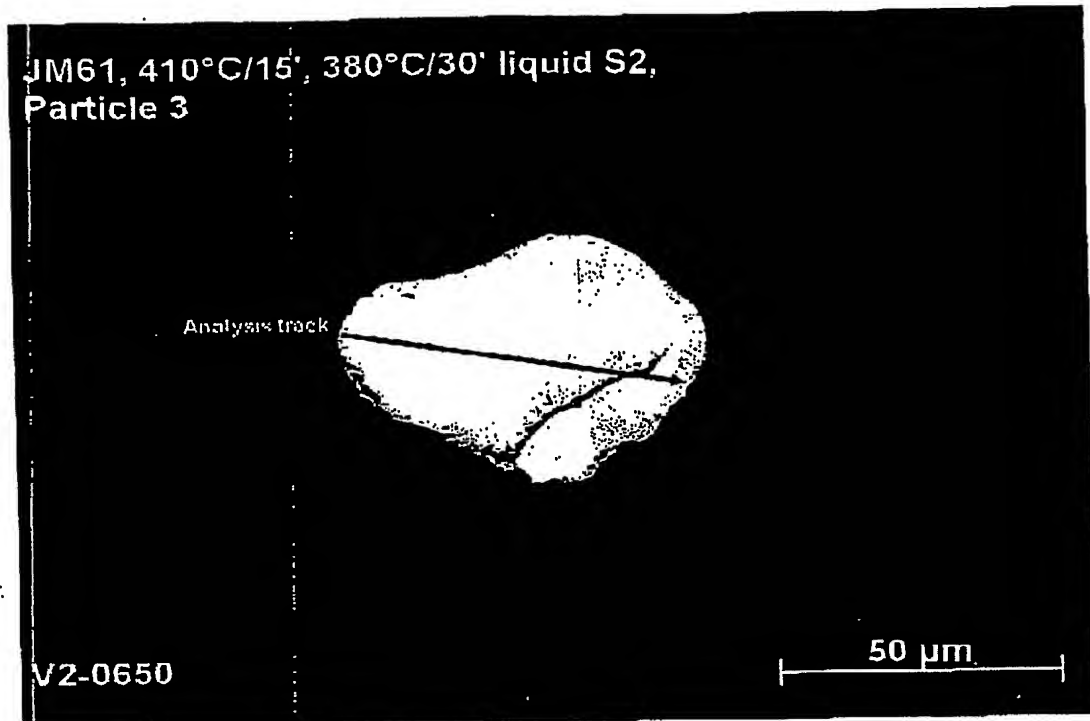


Fig. 1a

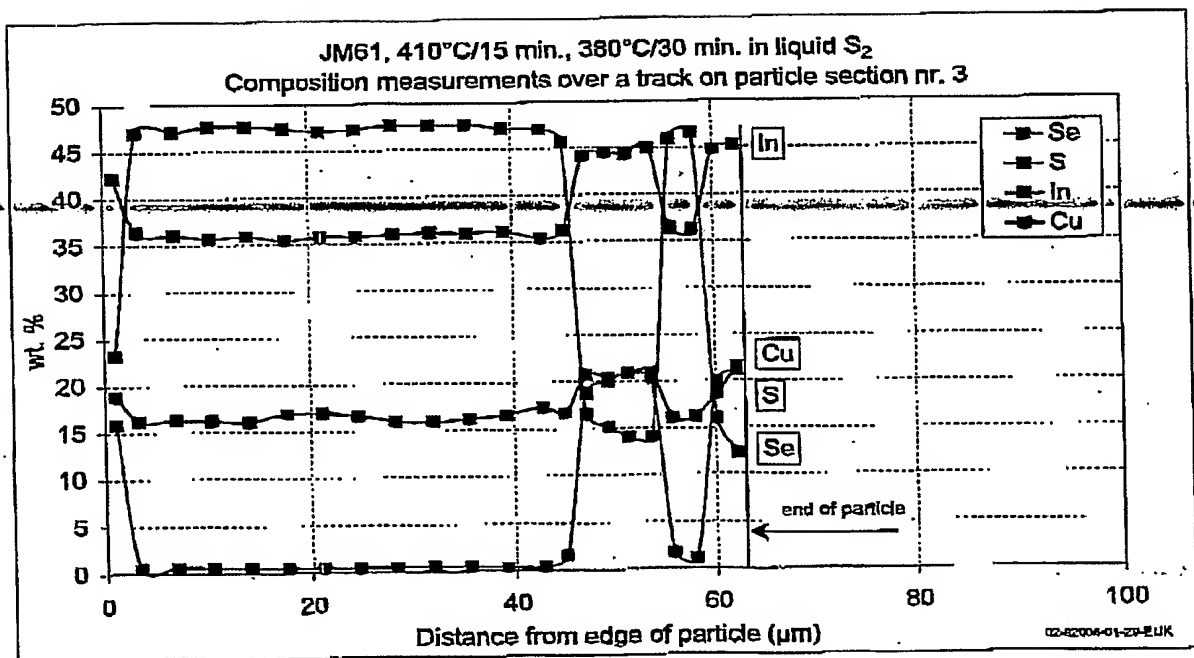


Fig. 1b

AC SCG 5306 PT-EP

24

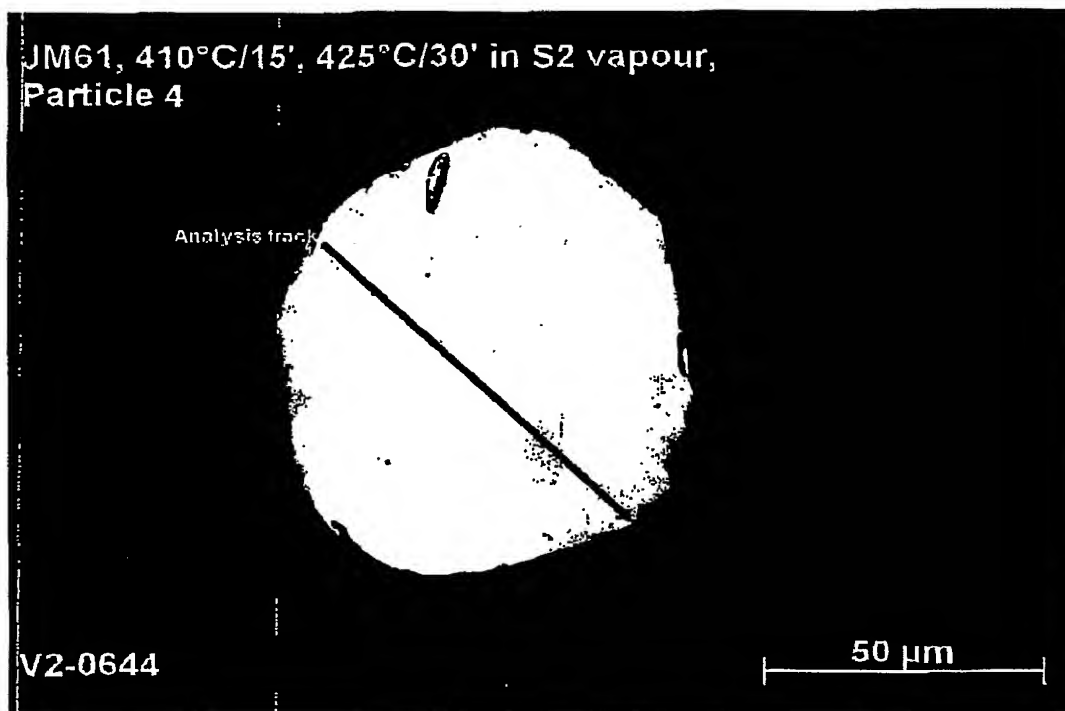


Fig. 2a

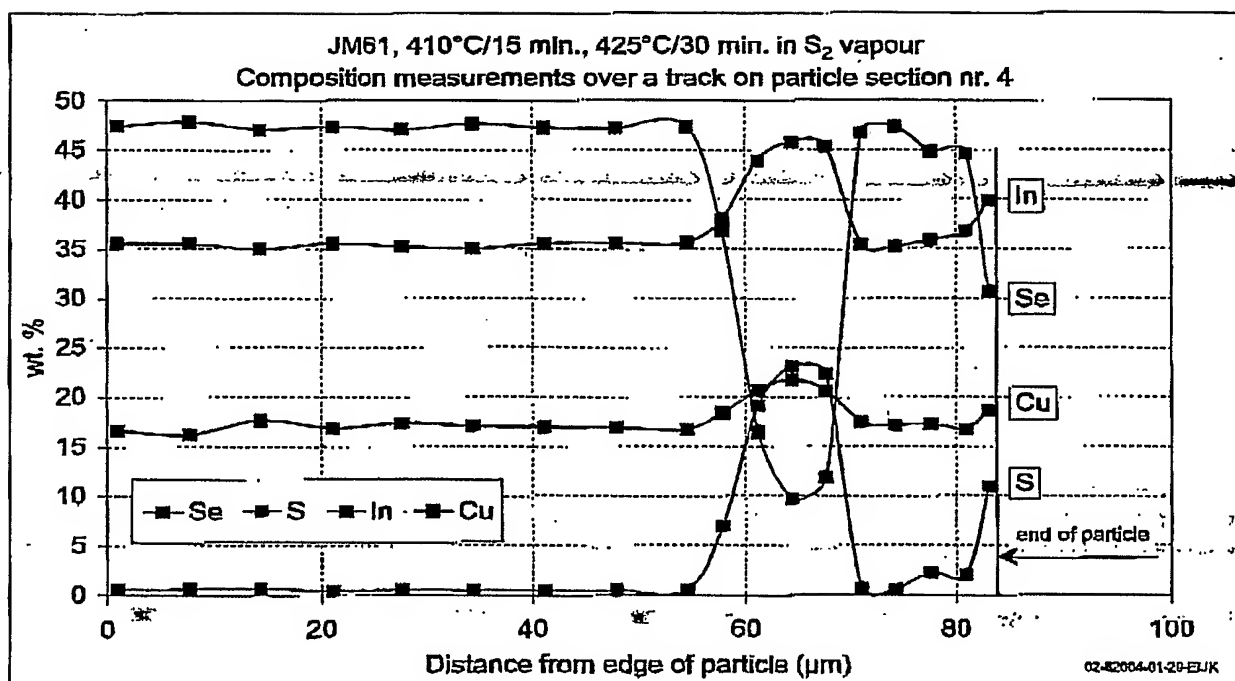


Fig. 2b

AC SCG 5306 PT-EP

25

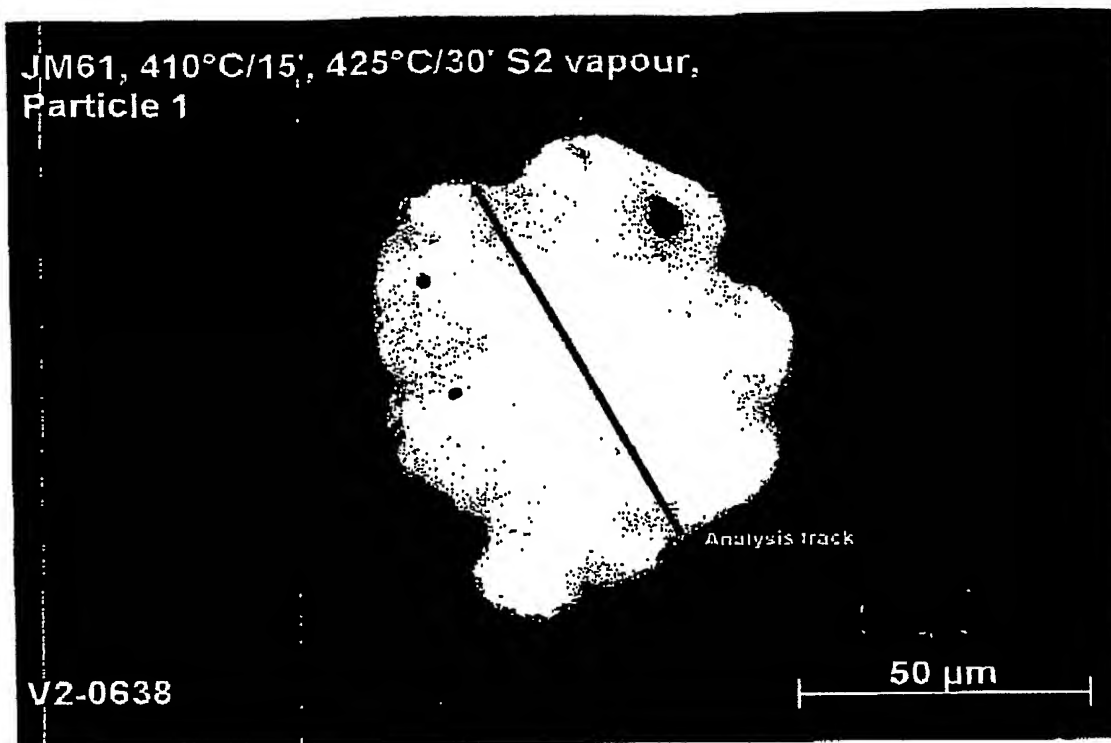


Fig. 3a

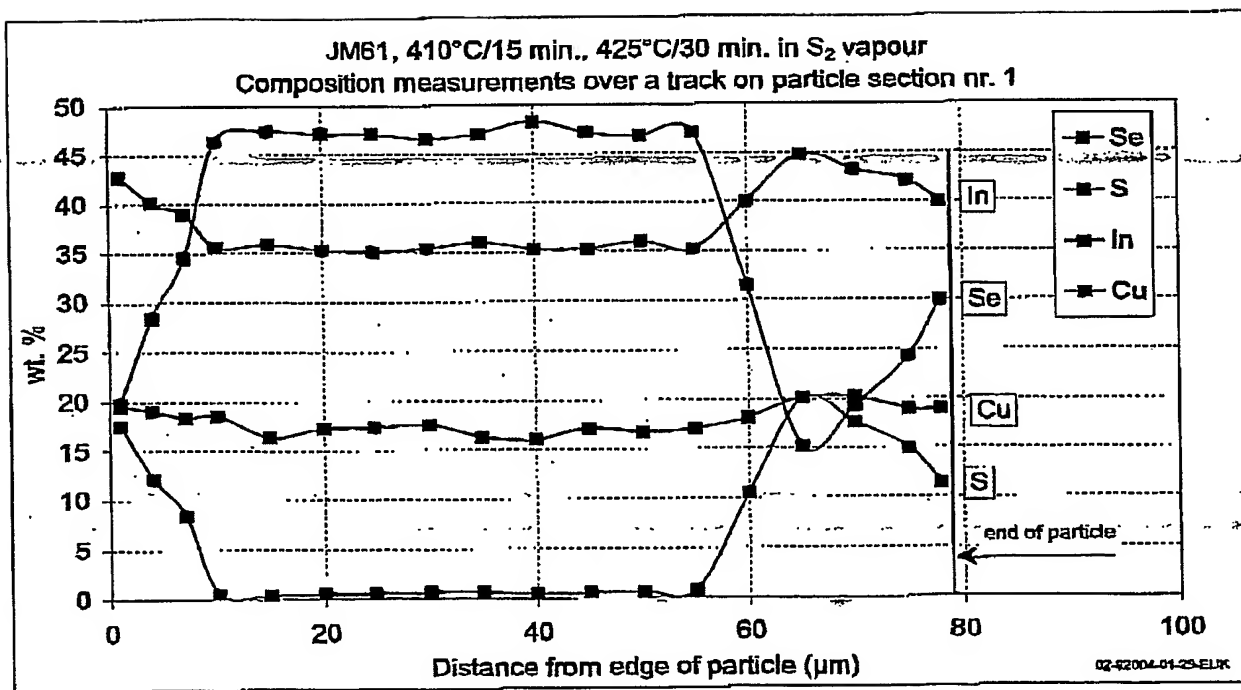


Fig. 3b



AC SCG 5306 PT-EP

26

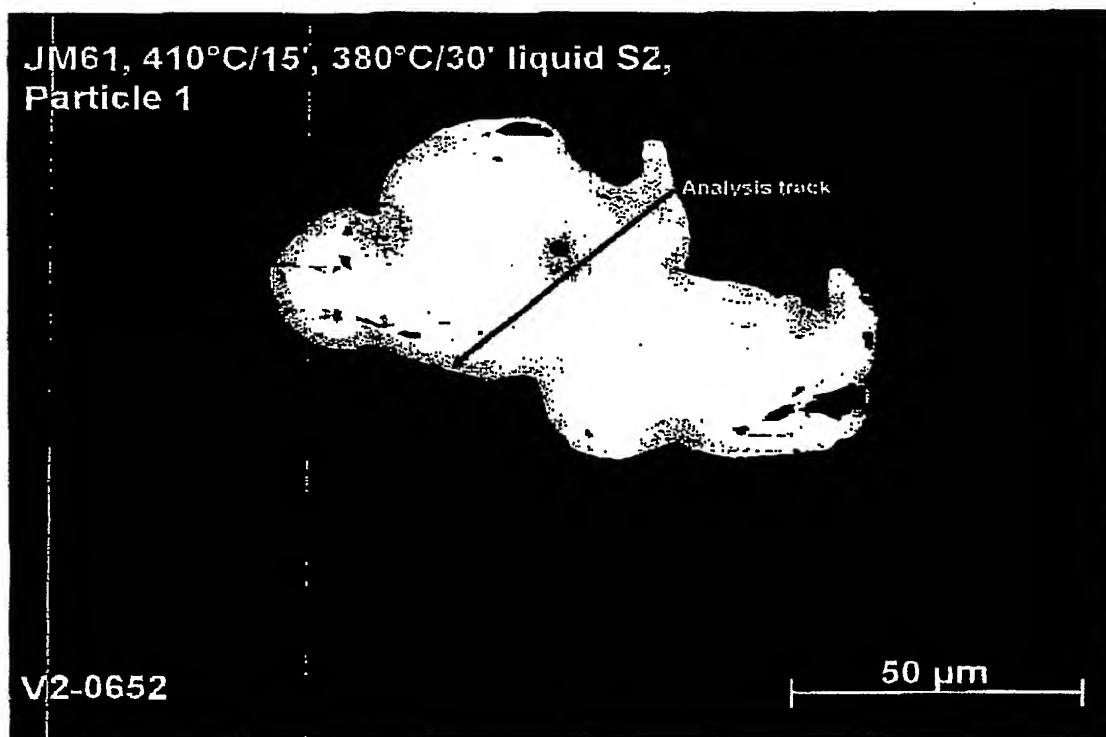


Fig. 4a

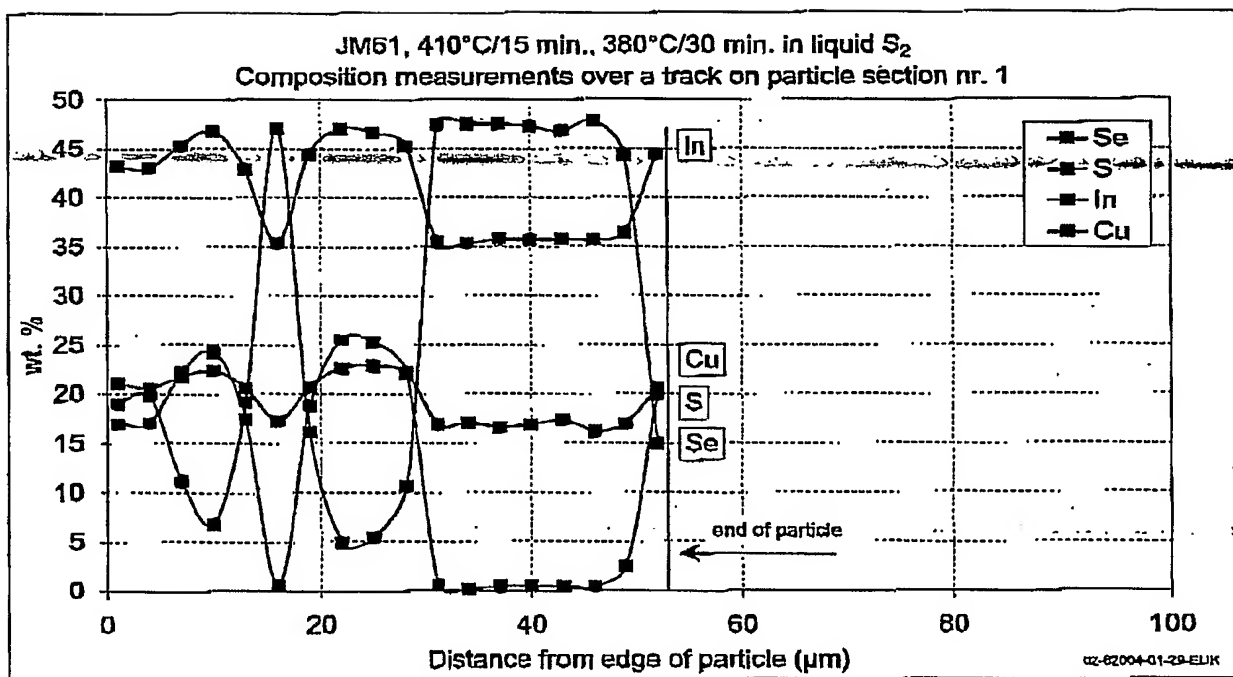


Fig. 4b

AC SCG 5306 PT-EP

27

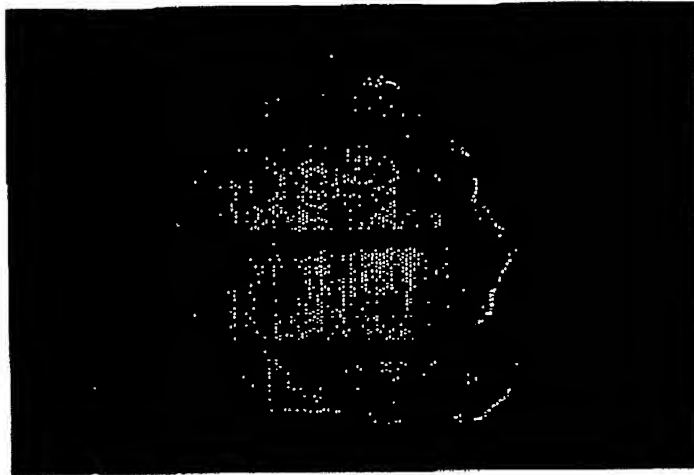


Fig. 5a

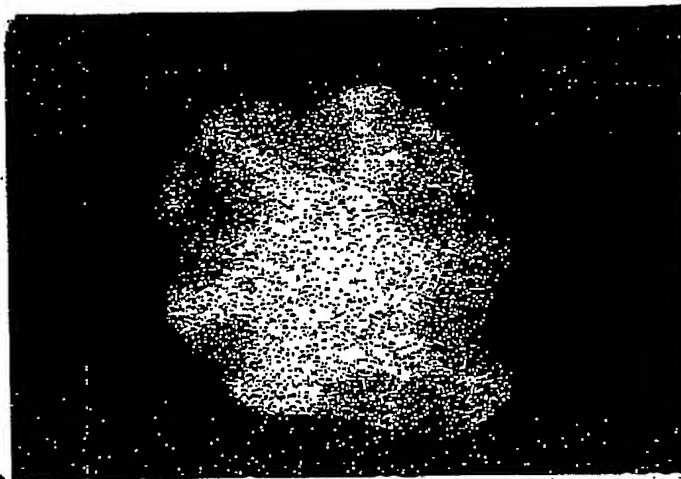


Fig. 5b

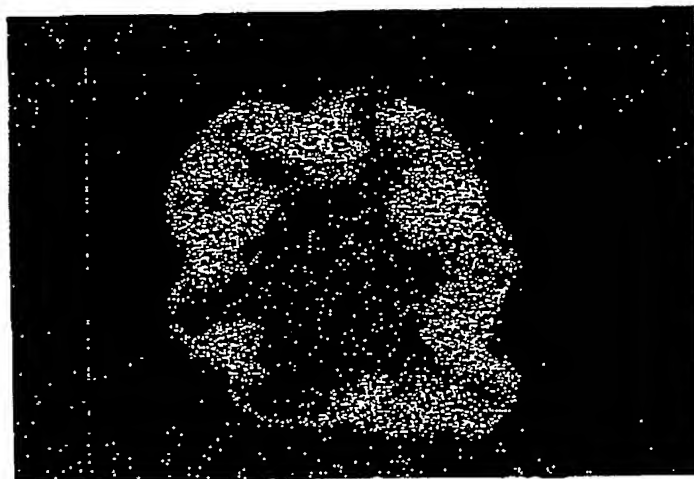


Fig. 5c

AC SCG 5306 PT-EP

28

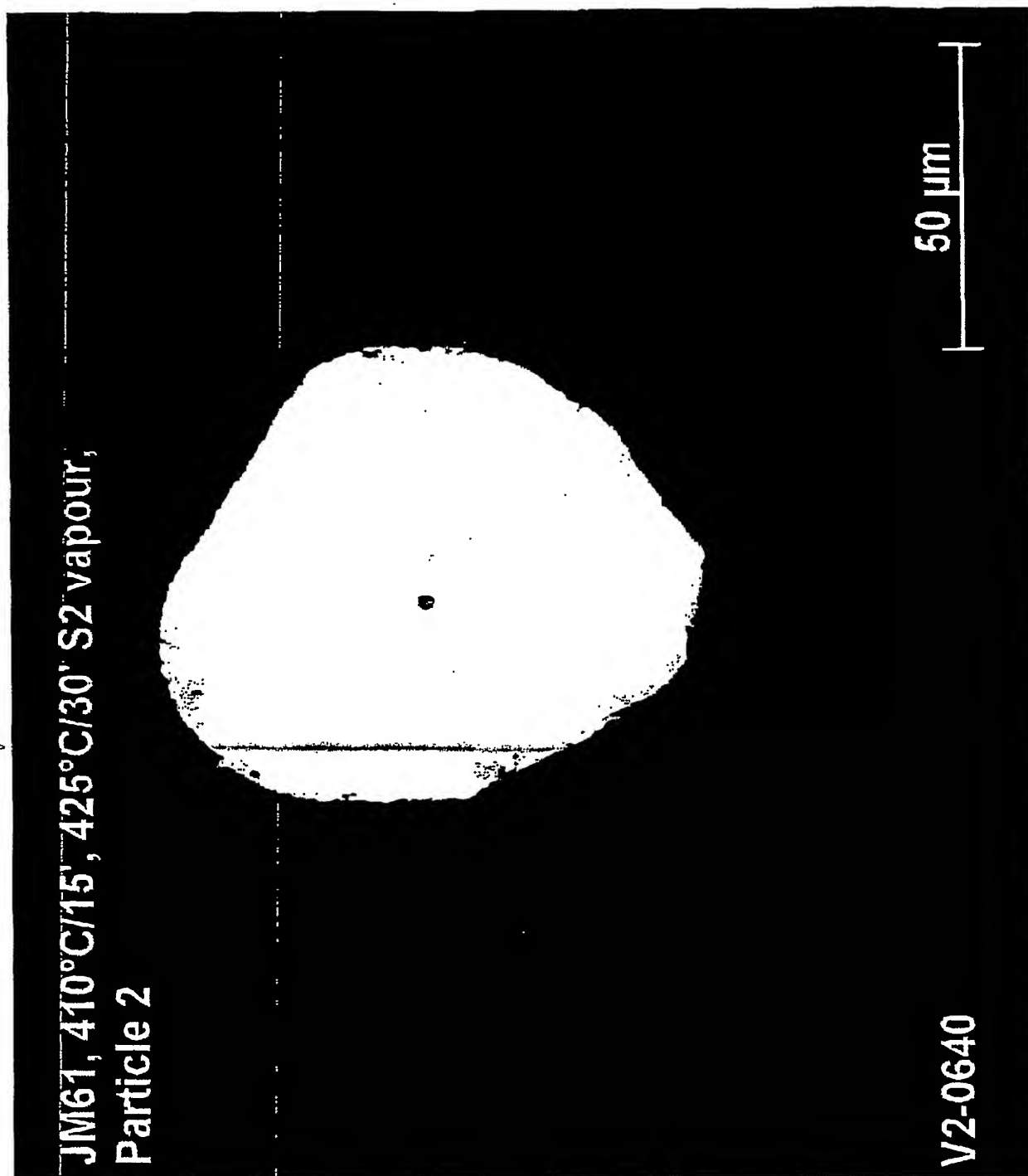


Fig. 6

AC SCG 5306 PT-EP

29

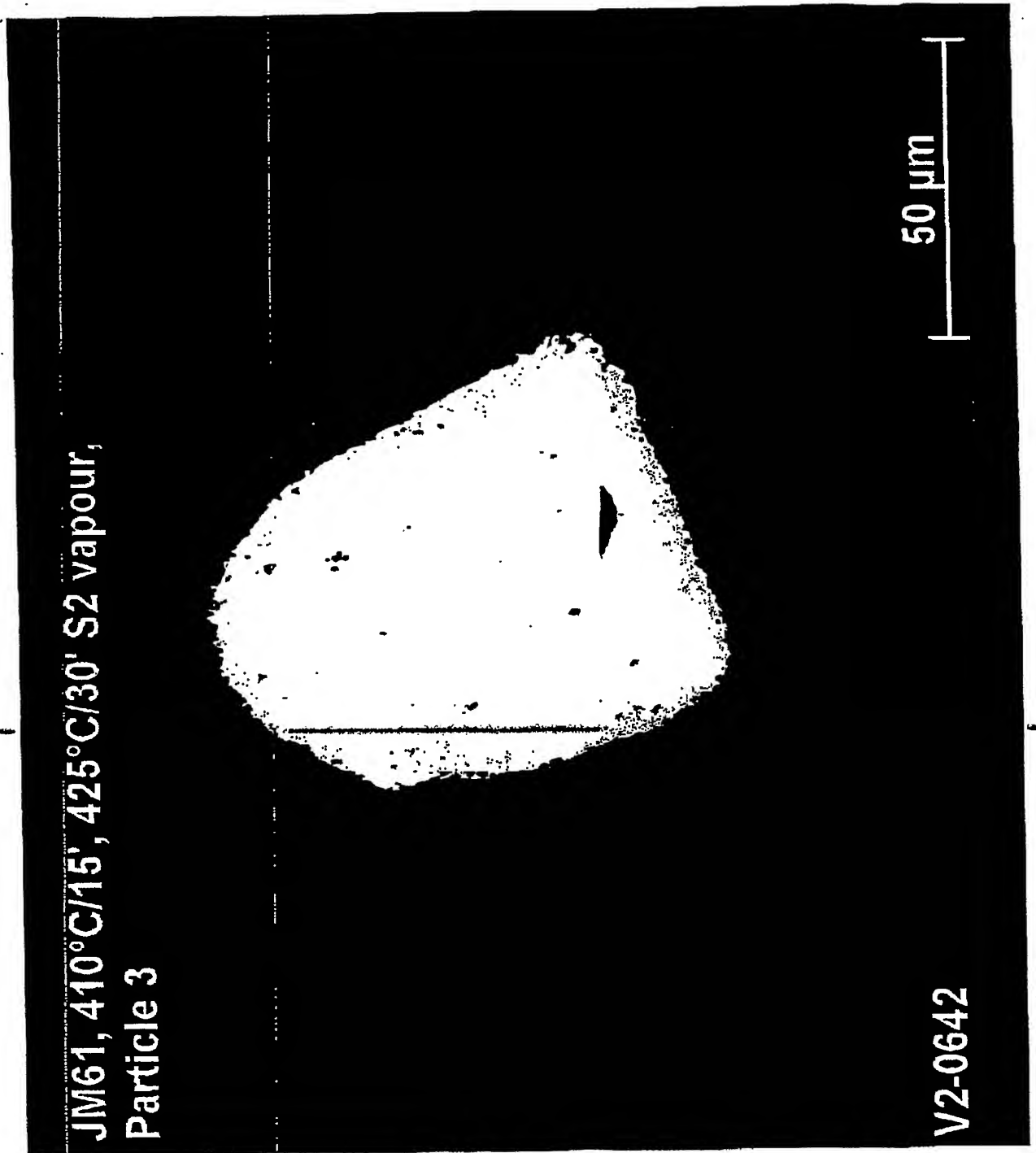


Fig. 7

AC SCG 5306 PT-EP

30

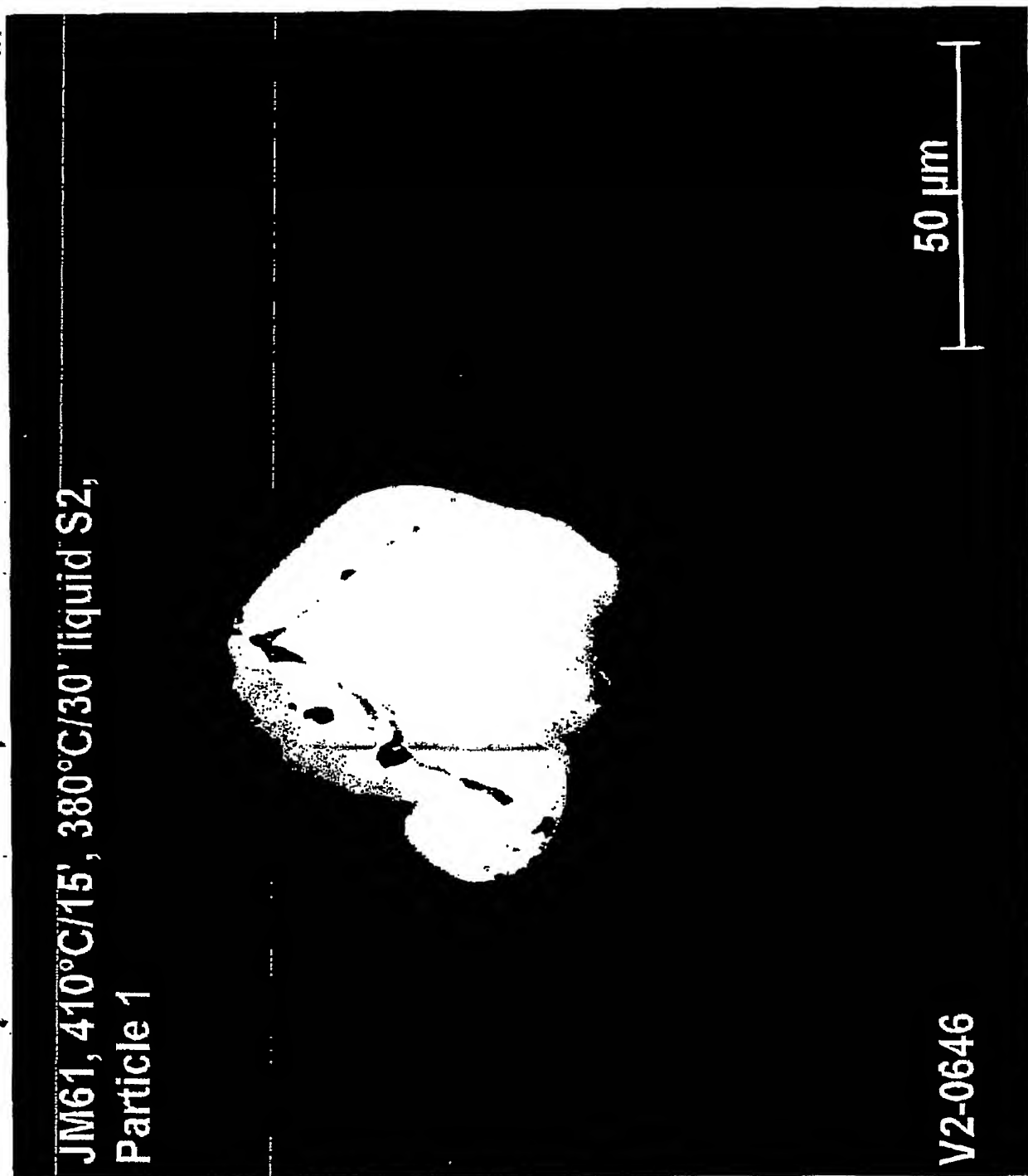


Fig. 8

AC SCG 5306 PT-EP

31

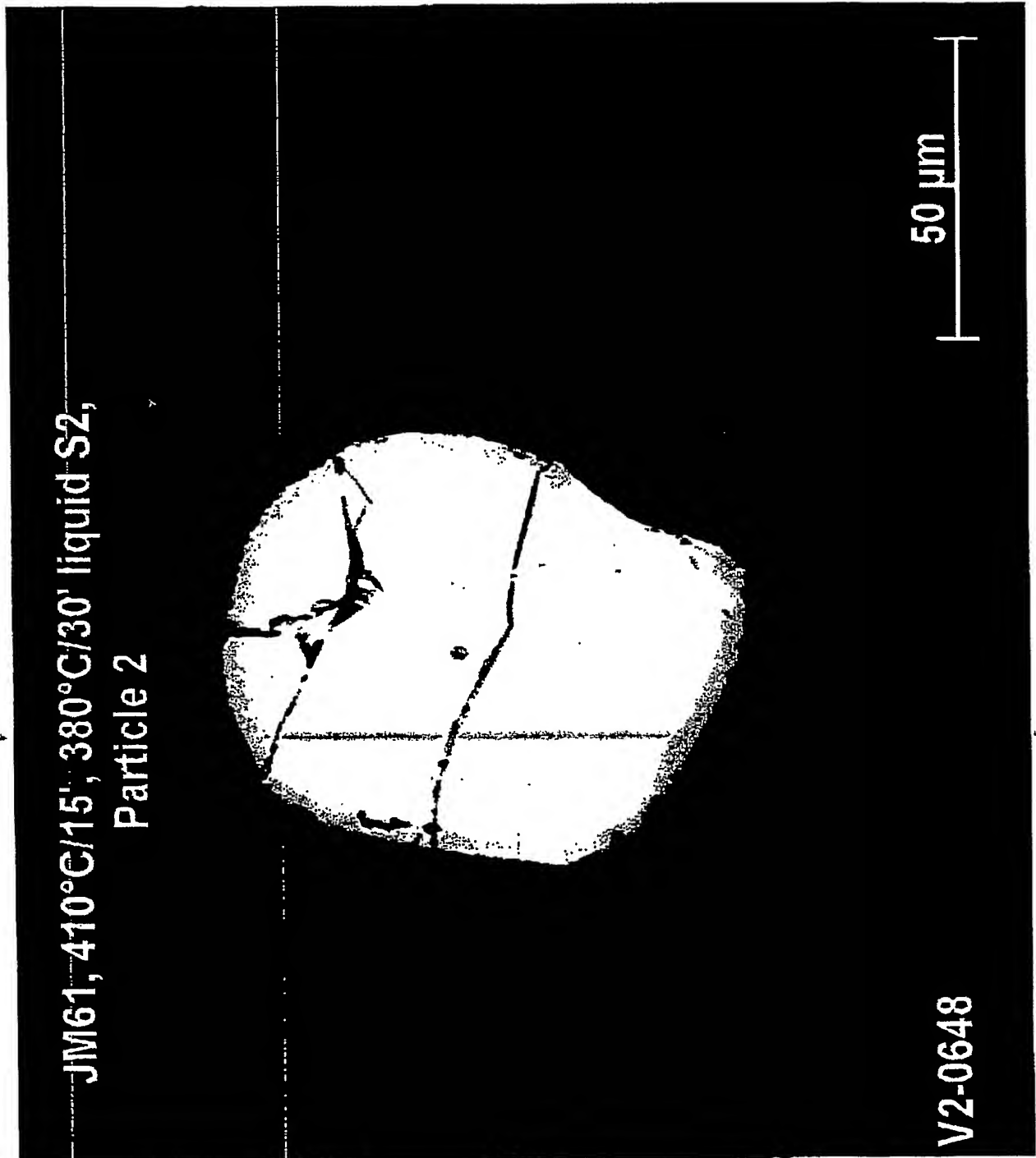


Fig. 9

AC SCG 5306 PT-EP

32

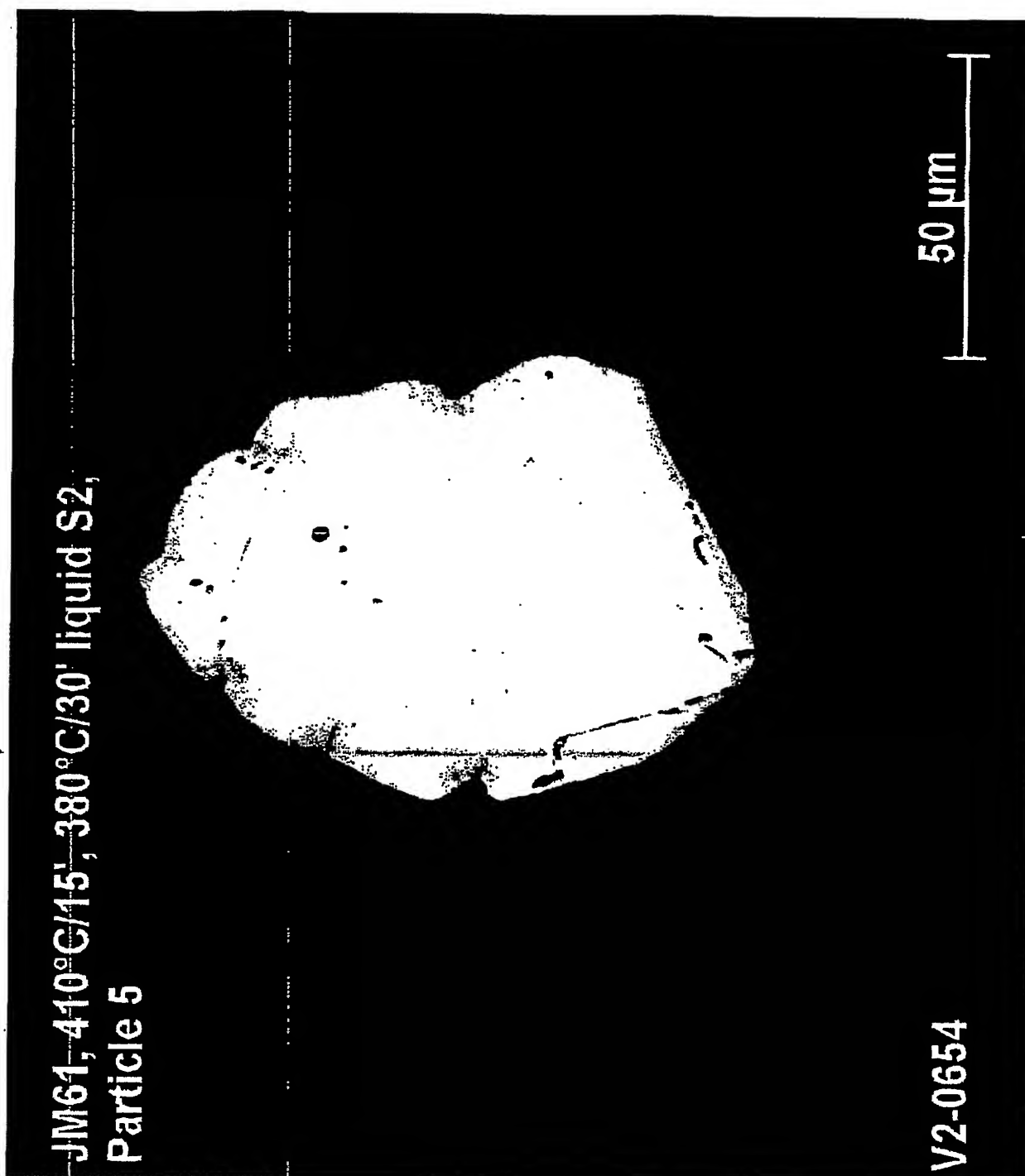


Fig. 10

AC SCG 5306 PT-EP

33

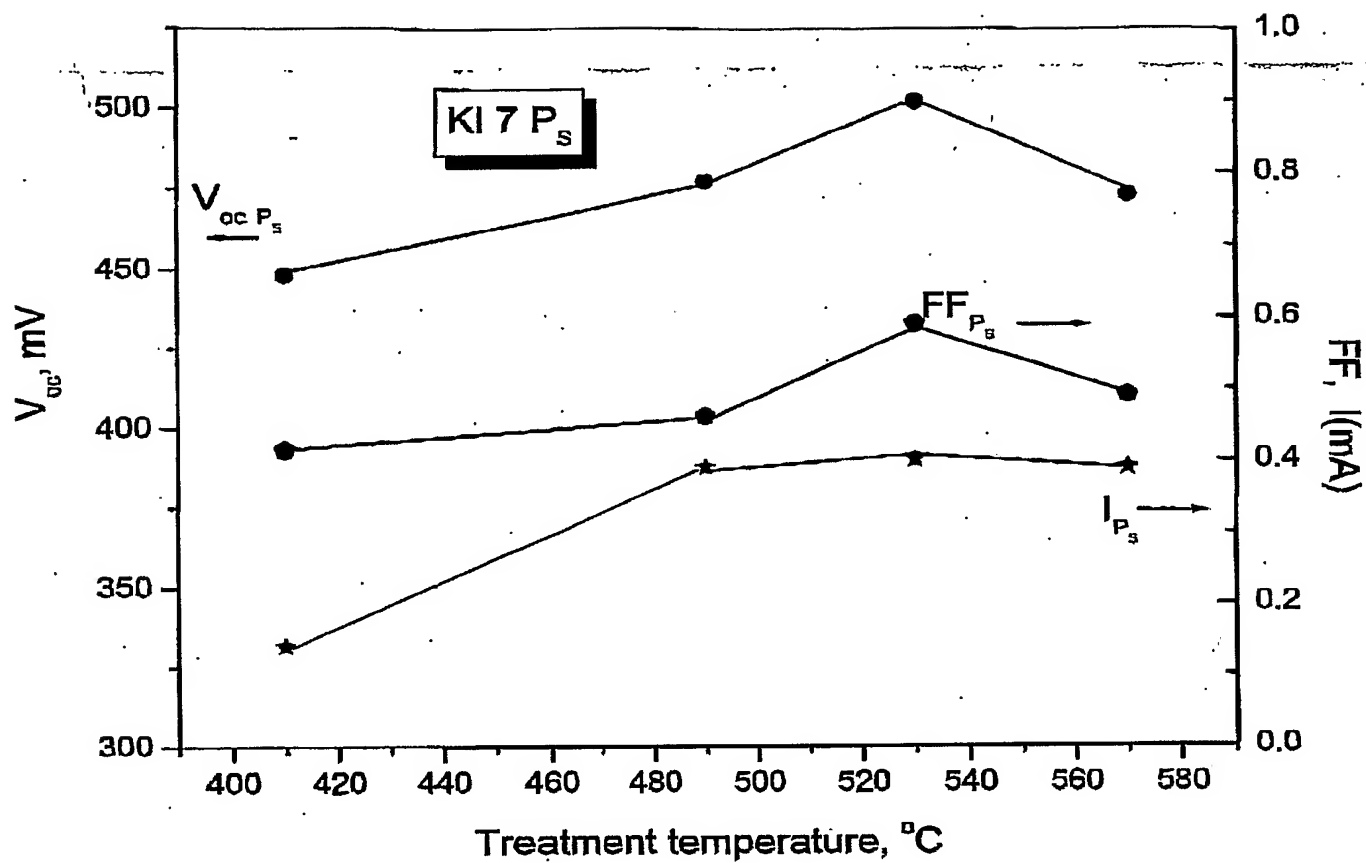


Fig. 11



AC SCG 5306 PT-EP

34

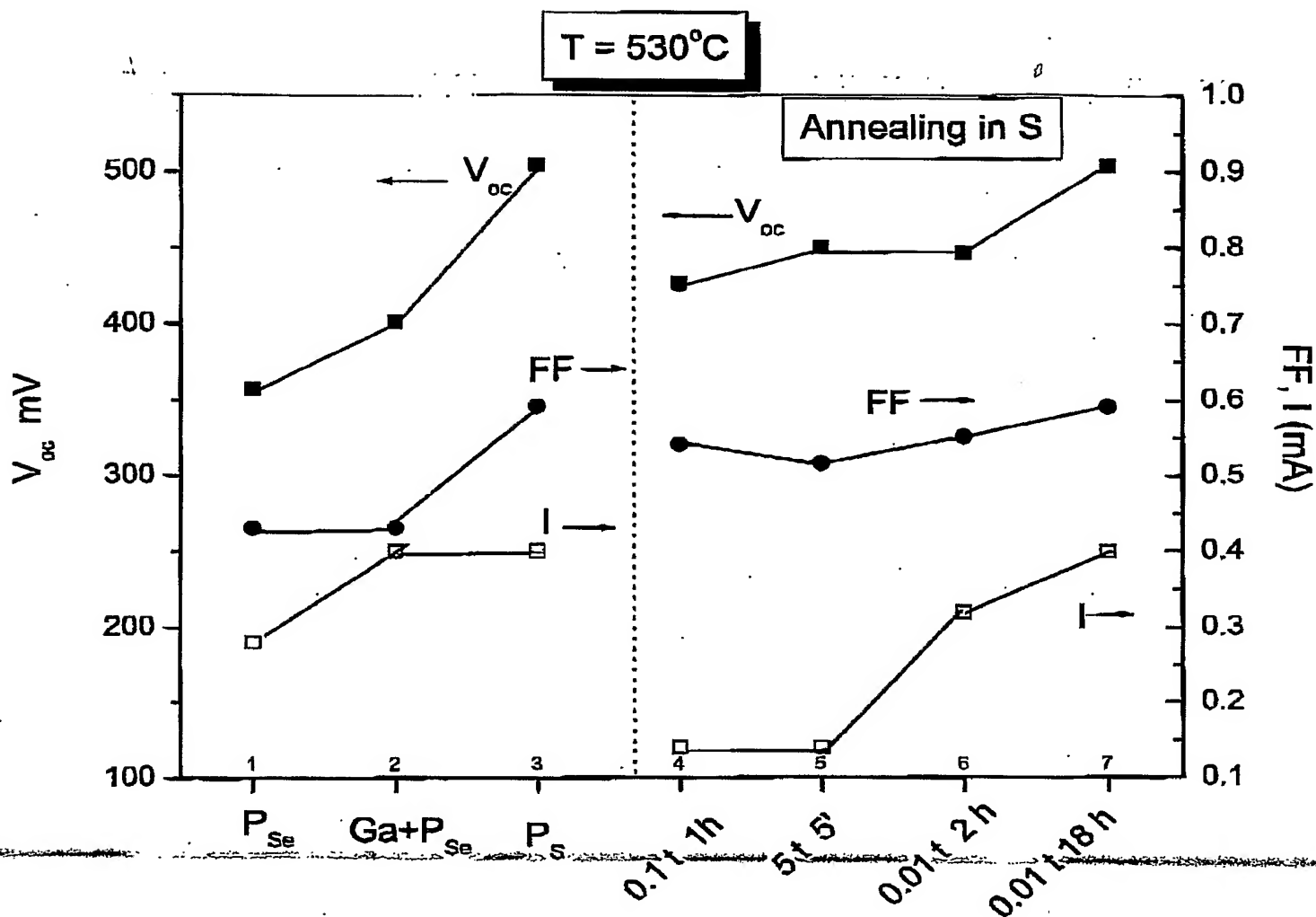


Fig. 12